

DE 3212510

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :  
(A n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction).

**2 503 146**

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

**N° 82 06087**

(54) Procédé de préparation continue d'isocyanates organiques.

(51) Classification internationale (Int. Cl. <sup>3</sup>). C 07 C 119/048, 118/02.

(22) Date de dépôt..... 7 avril 1982.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : Japon, 7 avril 1981, n° 51216/1981 et 18 novembre 1981,  
n° 183734/1981.

(41) Date de la mise à la disposition du  
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 40 du 8-10-1982.

(71) Déposant : Société dite : MITSUI TOATSU CHEMICALS, INCORPORATED, résidant au Japon.

(72) Invention de : Ryuichi Yamamoto, Akinobu Takagi, Masafumi Kataita, Kenji Obata et Shigeki Mori.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Plasseraud,  
84, rue d'Amsterdam, 75009 Paris.

Procédé de préparation continue  
d'isocyanates organiques.

La présente invention concerne un procédé de préparation continue d'isocyanates organiques.

Plus particulièrement, l'invention concerne un procédé amélioré de préparation d'isocyanates organiques à partir des amines primaires correspondantes (appelées ci-après pour simplifier "amines") et de phosgène. Plus particulièrement, elle concerne un procédé de préparation continue d'isocyanates organiques en deux stades, les deux sous pression, à partir des amines correspondantes et de phosgène.

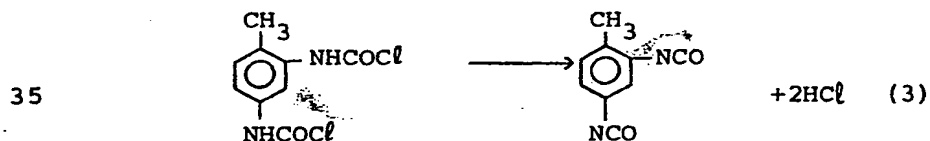
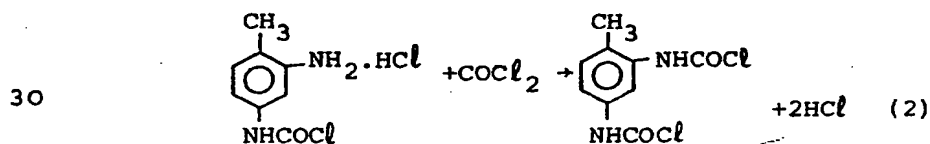
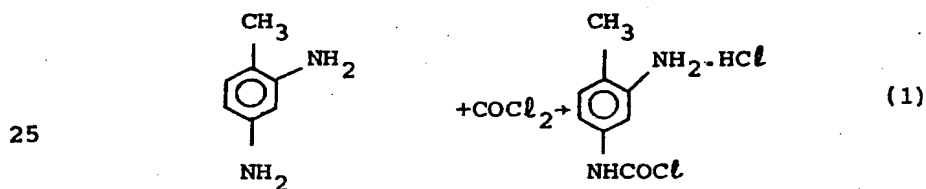
Les isocyanates organiques, en particulier les polyisocyanates aromatiques tels que le diisocyanate de tolylène (appelé ci-après "TDI") et le diisocyanate de diphenylméthane (appelé ci-après "MDI") ont été récemment produits en grandes quantités par phosgénation des amines primaires correspondantes dans un solvant organique inerte, tel que l'o-dichlorobenzène. On peut tirer un grand profit d'une petite amélioration économique si cette amélioration s'applique à la préparation de quantités importantes d'un produit. Une telle amélioration est donc extrêmement importante du point de vue industriel.

On a proposé de nombreux procédés pour obtenir de tels isocyanates par réaction des amines correspondantes ou de leurs sels et de phosgène.

Beaucoup de ces procédés de l'art antérieur s'accompagnent cependant d'inconvénients tels que l'impossibilité d'obtenir un rendement élevé supérieur à 90 % ou, dans le cas où un tel rendement élevé est possible, la nécessité de maintenir les concentrations des composés réagissants à des valeurs très faibles ou d'utiliser des périodes de réaction extrêmement longues. Ces procédés ne conviennent donc pas à l'usage industriel.

Beaucoup de ces procédés de l'art antérieur utilisent une réaction dans laquelle, par exemple dans le cas du TDI, du phosgène liquide ou une solution de phosgène dans un solvant inerte réagit à une température basse inférieure à 30-40°C avec une solution dans un solvant inerte de l'amine correspondante pour transformer une partie des radicaux amino en chlorure de carbamyle ou en chlorhydrate d'amine puis le mélange réactionnel obtenu est chauffé à 100-180°C pour transformer le chlorure de carbamyle et le chlorhydrate d'amine n'ayant pas réagi, ce dernier étant formé comme sous-produit dans la réaction, en l'isocyanate par introduction de phosgène dans le mélange réactionnel.

Selon le procédé réactionnel ci-dessus, on peut effectuer la réaction dans divers réacteurs y compris des réacteurs en forme de réservoir, des réacteurs en forme de tour et des canalisations de recyclage. On a également proposé d'effectuer la phosgénation en utilisant l'amine et le phosgène dans un rapport molaire particulier ou d'effectuer la phosgénation en présence d'un catalyseur particulier ou sous pression élevée.



Dans l'équation (1), la réaction entre l'amine et le phosgène est très rapide même à basse température. Au cours de la réaction, un chlorhydrate d'amine est formé comme sous-produit. La formation de chlorure de carbamyle par réaction du chlorure d'amine ainsi formé et du phosgène (équation (2)), est relativement faible et se produit à peine à basse température. Par conséquent, il est habituel de chauffer, pendant l'alimentation en phosgène, le mélange réactionnel à 100-180°C pour transformer le chlorhydrate d'amine n'ayant pas réagi en l'isocyanate et pour simultanément décomposer le chlorure de carbamyle en l'isocyanate selon l'équation (3).

Ici, le chlorure de carbamyle commence à se décomposer assez facilement par chauffage et se décompose presque complètement à une température d'environ 120°C ou plus. Cependant, la vitesse de réaction entre le chlorhydrate d'amine n'ayant pas réagi et le phosgène est relativement lente. Si l'on élève la température de réaction pour accélérer cette dernière réaction, l'isocyanate résultant de la décomposition du chlorure de carbamyle tend à réagir avec le chlorhydrate d'amine, ce qui forme un composé d'urée indésirable. Ce composé d'urée réagit avec le phosgène ou subit une polycondensation avec l'isocyanate, ce qui provoque diverses réactions secondaires complexes et la formation de sous-produits goudronneux. Donc, l'emploi d'une température de réaction élevée est considéré comme une cause principale de diminution du rendement.

On a également proposé divers procédés améliorés pour effectuer la phosgénation des chlorhydrates d'amine à une température aussi basse que possible et obtenir des isocyanates avec un bon rendement. Par exemple, le brevet japonais publié n° 14664/1964 décrit un procédé dans lequel on effectue une réaction selon l'équation (1) à une température proche de la température

ordinaire dans un premier stade, on transforme ensuite complètement le produit réactionnel du premier stade en chlorure de carbamyle dans un second stade selon l'équation (2) en effectuant la conversion à 60-80°C pendant 4 à 8 heures et on décompose le chlorure de carbamyle dans un troisième stade selon l'équation (3) en isocyanate de façon à obtenir l'isocyanate avec un bon rendement. Cependant, ce procédé n'est pas satisfaisant du point de vue industriel pour produire des quantités importantes de TDI ou de MDI car il nécessite une durée de réaction très longue et la concentration des composés réagissants ne peut pas être très élevée, ce qui nécessite un réacteur de grande capacité.

On peut envisager d'effectuer le premier stade en réalisant la réaction en continu entre 60 et 80°C afin d'éviter les inconvénients précités. Si les composés réagissants ne sont pas bien mélangés dans le stade réactionnel initial, les quantités de sous-produits s'accroissent et du chlorure de carbamyle se dépose sur les parois du réacteur comme décrit dans le brevet japonais non examiné n° 56635/1978. De plus, un réacteur additionnel est nécessaire pour obtenir un temps de séjour suffisant pour que les composés réagissants soient transformés complètement en chlorure de carbamyle.

Comme publications de l'art antérieur décrivant un procédé permettant la production en grandes quantités dans un réacteur de capacité relativement faible, on peut citer par exemple les brevets japonais publiés n° 10774/1960, n° 17381/1965 et n° 6126/1976. Selon le brevet japonais publié n° 10774/1960, on recycle une solution contenant un isocyanate dans une boucle fermée à une température égale ou supérieure à la température de décomposition du chlorure de carbamyle et on introduit une amine dans la solution contenant un isocyanate ainsi recyclé pour que l'amine réagisse immédiatement avec l'isocyanate. Ensuite, on élimine sous basse

pression en un certain point l'acide chlorhydrique formé comme sous-produit et l'excès de phosgène pour récupérer une partie de la solution contenant l'isocyanate. L'amine et le phosgène sont mis en contact pendant une période  
5 de brève dans un tourbillon ayant un nombre de Reynolds élevé et l'amine peut être transformée immédiatement en l'isocyanate correspondant. On a obtenu des résultats raisonnables selon ce procédé car on peut produire en continu des isocyanates organiques avec un rendement  
10 relativement élevé lorsque les concentrations des amines correspondantes sont maintenues à des valeurs relativement faibles, c'est-à-dire comprises dans la gamme de 5 à 10 %. Cependant, une quantité plus importante d'amine réagit de façon indésirable avec l'isocyanate, en  
15 dehors de la réaction entre l'amine et le phosgène, lorsque la concentration de l'amine dans le mélange réactionnel s'élève, ce qui provoque la formation de sous-produits non volatils goudronneux et réduit le rendement. Donc, le procédé ci-dessus a pour inconvénient  
20 de ne pas permettre l'emploi d'amines à une concentration élevée.

Selon le brevet japonais publié n° 17381/1965, on fait réagir par catalyse une amine avec un excès de phosgène pour former l'isocyanate correspondant et un  
25 intermédiaire. Avant que la réaction préliminaire (100-110°C) se soit achevée, en d'autres termes après que plusieurs secondes à 30 minutes se soient écoulées, on transfère le mélange réactionnel dans un autre système réactionnel qui est maintenu à 150-170°C où l'amine est  
30 mise en contact avec un mélange de phosgène et d'acide chlorhydrique, en maintenant la concentration d'acide chlorhydrique dans le mélange à une valeur supérieure à celle obtenue dans le mélange réactionnel formé par réaction complète entre le phosgène et l'amine intro-  
35 duits dans le premier système réactionnel. La publication ci-dessus décrit de façon spécifique qu'il est

particulièrement important, pour améliorer le rendement en isocyanate, de limiter la durée de séjour du mélange réactionnel dans le premier système réactionnel et d'ajuster le rapport du phosgène à l'acide chlorhydrique dans une gamme prédéterminée dans le second système réactionnel. Le procédé ci-dessus ne s'est pas révélé être entièrement satisfaisant car il est trop compliqué à mettre en pratique à l'échelle industrielle et ne permet pas d'utiliser des concentrations élevées des composés réagissants.

Selon le brevet japonais publié n° 6126/1976, on fait réagir du phosgène et une amine à une température de 40 à 120°C et sous une pression manométrique de 9,8-49 bars puis on chauffe le chlorure de carbamyle dans le mélange réactionnel ainsi formé à une température de 120-180°C sous une pression manométrique de 14,7 bars pour préparer en continu un isocyanate organique. Dans un des modes de réalisation du procédé qui est ici décrit, on effectue la réaction entre le phosgène et une amine en recyclant un mélange réactionnel par une canalisation tubulaire qui comprend au moins un séparateur gaz-liquide. Le stade suivant de chauffage du chlorure de carbamyle obtenu est effectué sous pression dans une colonne de distillation. Dans la colonne de distillation, la décomposition du chlorure de carbamyle en un isocyanate et l'évaporation de l'acide chlorhydrique et du phosgène s'effectuent. Un mélange dilué à base d'isocyanate contenant du phosgène évacué par une partie inférieure de la colonne de distillation est soumis à une distillation à la pression atmosphérique ou sous une pression légèrement élevée pour isoler une solution contenant un isocyanate. Comme on le sait, classiquement, la solubilité du phosgène dans le mélange réactionnel peut être accrue de façon importante si on effectue la réaction sous des pressions élevées de 10 à 50 bars par exemple. Cette élévation de la solubi-

lité du phosgène accélère la vitesse de la réaction de préparation du chlorure de carbamyle et permet d'obtenir un isocyanate avec un bon rendement même si les composés réagissants sont présents à des concentrations élevées.

- 5 Si l'on effectue la décomposition en chlorure de carbamyle dans le second stade à une pression élevée, on peut facilement condenser le phosgène n'ayant pas réagi, ce qui a pour effet de faciliter le problème de séparation de l'acide chlorhydrique. Cependant, il est très  
10 dangereux du point de vue industriel de manipuler un liquide réactionnel contenant un excès de phosgène sous des pressions élevées. Des mesures particulières de sécurité doivent être prises.

- Le chlorure de carbamyle a une très faible  
15 solubilité dans les solvants. Lorsqu'on recycle une suspension ayant une telle concentration élevée par une canalisation tubulaire, sous des pressions élevées, l'effet corrosif sur les matières métalliques s'accroît considérablement et on ne peut pas utiliser l'acier inoxydable habituellement employé, ce qui accroît fortement  
20 le coût de l'appareillage et de l'équipement notamment du fait qu'il est nécessaire d'employer des matières coûteuses.

- De plus, l'emploi des composés réagissants à  
25 des concentrations élevées augmente non seulement la quantité de sous-produits goudronneux mais accroît de plus considérablement la viscosité de la suspension de chlorure de carbamyle, ce qui entraîne un colmatage de la canalisation tubulaire et rend difficile le recyclage  
30 du liquide réactionnel. D'autre part, lorsqu'on utilise une pression élevée, en un seul stade, comme dans le procédé décrit dans le brevet japonais publié n° 6126/1976, un temps de séjour suffisamment long est nécessaire pour que la réaction s'achève dans le premier  
35 stade, car si la conversion en chlorure de carbamyle du chlorhydrate d'amine formé lors de la réaction n'est



pas achevée, la réaction de décomposition du chlorure de carbamyle dans un second stade dans une colonne de distillation est gênée par le colmatage de la colonne dû au chlorhydrate d'amine restant et le rendement de l'isocyanate est réduit.

L'invention a pour objets :

un procédé pour préparer en continu un isocyanate avec un rendement élevé à partir de l'amine correspondante et de phosgène ;

10 un procédé de préparation continue d'un isocyanate à partir de l'amine correspondante et de phosgène supprimant la formation de sous-produits ; et

un procédé de préparation continue d'un isocyanate à partir de l'amine correspondante et de phosgène, ce procédé pouvant être effectué de façon sûre avec une bonne faisabilité même lorsque l'on utilise les composés réagissants à des concentrations élevées.

Un procédé de préparation continue d'un isocyanate organique par réaction d'une amine primaire organique et d'un excès stoechiométrique de phosgène dans un solvant organique inerte est caractérisé par les stades consistant à :

(a) mettre l'amine primaire sous une forme essentiellement dispersée en contact avec du phosgène sous une pression manométrique de 9,8 bars ou moins et à une température comprise dans la gamme de 60-100°C, pour former un chlorure de carbamyle correspondant, transformer le chlorhydrate de ladite amine formé comme sous-produit et le phosgène en le chlorure de carbamyle et décomposer 30 à 70 % du chlorure de carbamyle ainsi formé dans le mélange réactionnel en l'isocyanate organique ; et

(b) maintenir le mélange réactionnel obtenu à une pression manométrique de 9,8 bars ou moins et à une température comprise dans la gamme de 120 à 160°C pour transformer le chlorhydrate de ladite amine et le phos-

gène présents dans le mélange réactionnel en le chlorure de carbamyle, et achever la décomposition dudit chlorure de carbamyle en ledit isocyanate organique.

Dans le procédé ci-dessus, on peut effectuer  
5 le premier stade, c'est-à-dire le stade (a), soit dans une canalisation de recyclage tubulaire, soit dans un réacteur en forme de réservoir.

Dans les dessins annexés :

- la figure 1 est un schéma de la relation à  
10 diverses pressions entre la température et la solubilité du phosgène dans une phase réactionnelle liquide (une solution à 20 % en poids de TDI (TDI plus chlorure de carbamyle en TDI) dans de l'o-dichlorobenzène comme solvant) ;

15 - la figure 2 illustre schématiquement les variations de la concentration en équilibre du TDI et du chlorure de carbamyle dans un liquide réactionnel à diverses températures, lorsque le liquide réactionnel contient 20 % en poids de TDI (TDI plus chlorure de  
20 carbamyle en TDI) et est maintenu à une pression manométrique de 4,9 bars ;

- la figure 3 est un diagramme illustrant un mode de réalisation de l'invention utilisant une canalisation de recyclage tubulaire ; et

25 - la figure 4 est un diagramme d'un autre mode de réalisation de l'invention dans lequel on utilise un réacteur en forme de réservoir.

L'invention va maintenant être décrite de façon détaillée.

30 Comme le montre la figure 1, la solubilité du phosgène s'accroît fortement grâce à un faible degré de mise sous pression de l'ordre d'une pression manométrique de 4,9 bars lorsque la température est comprise entre 60 et 100°C. La figure 2 montre également que  
35 la décomposition en équilibre du chlorure de carbamyle en TDI peut être maintenue dans une gamme de 30 à 70 %

par maintien de la température réactionnelle dans une gamme de 60 à 100°C. Donc, contrairement à ce qui se passe lorsqu'on effectue la réaction à une température basse inférieure à 50°C sous pression, il est peu probable que la viscosité du liquide réactionnel s'élève considérablement par suite de la présence d'une concentration élevée de chlorure de carbamyle et il est très vraisemblable que l'amine ne puisse plus être dispersée de façon efficace dans un réservoir réactionnel. Il est également possible d'inhiber la formation de sous-produits en opérant sous pression, même dans un liquide réactionnel très concentré, en maintenant la température de réaction en-dessous de 100°C et en portant ainsi le taux de décomposition du chlorure de carbamyle à 30 % ou plus. Il a également été découvert, à partir des résultats expérimentaux, que l'effet de la pression sur les proportions de chlorure de carbamyle et d'isocyanate dans un liquide réactionnel du premier stade de réaction n'est pas aussi élevé que celui de la température lorsque la pression est inférieure à 9,8 bars. De plus, il a été découvert que l'on peut choisir une pression appropriée parmi les pressions manométriques inférieures à 9,8 bars, selon la concentration de l'amine introduite, la quantité de liquide réactionnel recyclée dans la canalisation de recyclage, la vitesse de dispersion de l'amine, la durée de séjour du liquide réactionnel dans le système réactionnel, etc.

L'invention a été réalisée à partir de l'accumulation de ces données fondamentales. Selon l'invention, les concentrations du chlorure de carbamyle et de l'isocyanate sont contrôlées par le choix approprié de la température et de la pression dans le premier stade précité, et la concentration de l'isocyanate dans un liquide réactionnel peut être maintenue à environ la moitié de celle existant dans une solution contenant un isocyanate prélevé dans le second stade. Par conséquent,

les risques de réaction entre l'isocyanate et l'amine de départ peuvent être réduits, ce qui empêche la formation de sous-produits et permet d'obtenir un rendement élevé en isocyanate même lorsque les composés réagissants sont présents à des concentrations élevées.

L'amine primaire que l'on peut utiliser dans le procédé de l'invention peut être choisie dans une gamme étendue d'amines primaires non limitée. On peut citer comme exemples d'amines primaires : des amines aromatiques telles que l'aniline, la toluidine, la 2,4-tolylènediamine, la 2,6-tolylènediamine, le 4,4'-diaminodiphénylméthane, la diphenyléther-diamine, la chloroaniline, la 3,4-dichloroaniline, les thiophosphates de tris(aminoaryle) et les phosphates de tris(aminoaryle) ; les monoamines aliphatiques telles que la propylamine, la butylamine et l'hexylamine ; et les diamines aliphatiques telles que l'hexaméthylènediamine.

Cependant, le procédé de l'invention convient particulièrement bien à la préparation du TDI ou du MDI à partir de la tolylènediamine (appelée ci-après "TDA") ou du diaminodiphénylméthane (appelé ci-après "MDA") et du phosgène.

Le solvant organique inerte que l'on utilise dans l'invention peut être choisi parmi des solvants très divers. Des exemples caractéristiques de solvants organiques comprennent le toluène, le benzène, le monochlorobenzène, et l'o-dichlorobenzène. On préfère notamment l'o-dichlorobenzène.

Dans le premier stade, on peut utiliser de préférence le phosgène à raison d'un excès d'au moins 50 % par rapport à la quantité stoechiométrique requise pour une amine de départ, en d'autres termes à raison d'au moins 1,5 mole par radical  $\text{NH}_2$  de chaque mole de l'amine de départ et notamment en excès de 70 à 150 %.

Comme précédemment indiqué, on peut mettre en pratique le premier stade du procédé de l'invention soit

dans une canalisation de recyclage, soit dans un réacteur en forme de réservoir. Deux modes de réalisation de l'invention qui sont mis en pratique respectivement dans une canalisation de recyclage et dans un réacteur  
5 comme précédemment indiqué, vont maintenant être décrits.

Tout d'abord, un procédé utilisant une canalisation de recyclage va être décrit relativement au cas de la production de TDI ou de MDI à partir de TDA ou de MDA avec emploi d'o-dichlorobenzène comme solvant.

10 Dans ce procédé, le rapport molaire du phosgène à l'amine dans une section de dispersion de l'amine du premier stade est de préférence fixé, comme précédemment décrit, de telle sorte que le phosgène soit présent en un excès chimique d'au moins 50 %, c'est-à-dire  
15 à raison d'au moins 1,5 mole par radical  $\text{NH}_2$  de chaque mole de l'amine et particulièrement en excès de 70 %. La pression dans la boucle fermée (canalisation de recyclage) est inférieure à 10 bars ou de préférence est de 3 à 7 bars. Cette pression peut être obtenue par mise  
20 en pression et recyclage d'une suspension contenant le phosgène et un chlorure de carbamyle et recyclage dans la boucle avec une pompe. On peut généralement ajuster facilement la pression ci-dessus à l'orifice d'évacuation de l'acide chlorhydrique formé comme sous-produit  
25 (gaz d'échappement) qui est présent avec le solvant et le phosgène. Comme le procédé est mis en pratique à basse température et à pression élevée, la majeure partie du phosgène est recyclée et le rapport molaire réel du phosgène à l'équivalent chimique de l'amine,  
30 atteint pratiquement une valeur considérablement supérieure au rapport molaire précédemment indiqué.

La caractéristique principale du procédé ci-dessus, réside en ce qu'on le met en pratique sans nuire au rendement de l'isocyanate même lorsque la concentra-  
35 tion de chaque composé réagissant dans la section de dispersion de l'amine du premier stade est bien supé-

rieure à celle employée dans les procédés classiques. Par exemple, la concentration de l'amine peut être accrue jusqu'à 50 % en poids. D'autre part, la concentration de l'isocyanate à la fin de la réaction peut être  
5 accrue jusqu'à 30 % en poids. En ce qui concerne le rendement de l'isocyanate, on préfère généralement mettre en pratique le procédé en limitant la concentration de l'amine entre 10 et 30 % en poids et celle de l'isocyanate à la fin de la réaction entre 10 et 25 % en poids.

10 La température de réaction dans la section de dispersion de l'amine peut être comprise entre 60 et 100°C. Elle est assez inférieure aux températures réactionnelles optimales des procédés classiques. On obtient le liquide réactionnel sous forme d'une suspension con-  
15 tenant le chlorure de carbamyle et l'isocyanate. On préfère particulièrement une température de réaction de 70 à 90°C lorsque l'on utilise la TDA ou la MDA. La pression réactionnelle est inférieure à une pression manométrique de 9,8 bars et c'est de préférence une pression manomé-  
20 trique de 3 à 6,9 bars. Lorsque la concentration des composés réagissants s'élève au-delà de 15 % en poids, le rendement peut être fortement amélioré par mise sous pression du phosgène. On obtient un rendement satisfaisant lorsque l'on porte le phosgène à une pression de  
25 l'ordre de 5 bars. Le rendement demeure pratiquement à la même valeur même lorsqu'on porte la pression du phosgène à 10 bars ou plus. Une telle pression élevée est assez indésirable du point de vue de la sécurité lorsque l'on manipule un excès de phosgène.

30 La réaction du second stade peut être effectuée par agitation des composés réagissants dans un réacteur en forme de réservoir ou par recvclage des composés réagissants dans un réacteur en forme de réservoir dans lequel on les agite. L'agitation n'est pas  
35 aussi nécessaire que dans le premier stade. Il suffit de recycler le liquide réactionnel avec une pompe. La

température de réaction dans le second stade est comprise entre 120 et 160°C tandis que la pression est une pression manométrique de 9,8 bars ou moins. La pression n'a pas autant d'effet sur le rendement en isocyanate  
5 que dans le premier stade.

Si l'on tient compte du fait que les gaz d'échappement du premier et du second stades sont combinés et que l'excès de phosgène est récupéré et recyclé, la pression dans le second stade peut être égale à la  
10 pression dans le premier stade ou peut être quelque peu inférieure à cette dernière pression. La pression dans le second stade peut être créée par la charge de phosgène frais ou peut être atteinte de façon suffisante par l'introduction de phosgène dissous dans le liquide  
15 réactionnel dans le second stade à partir du premier stade.

La durée de séjour dans chacun des premier et second systèmes réactionnels selon l'invention dépend considérablement de la température qui y est utilisée.  
20 Une durée de séjour de 30 à 120 minutes est suffisante dans le premier stade pour une gamme des températures de 60 à 100°C. Il est inutile d'achever la réaction dans le premier stade. La durée de séjour dans le second stade de réaction doit être suffisante pour assurer la  
25 conversion complète du sous-produit formé dans le premier stade, c'est-à-dire du chlorhydrate d'amine en l'isocyanate qui lui correspond. On effectue généralement le second stade de réaction à une température comprise dans la gamme de 120 à 160°C pendant environ 10  
30 à 120 minutes. On peut introduire du phosgène frais s'il est nécessaire.

Selon le procédé précité, il est possible d'accroître considérablement le rapport molaire du phosgène à l'équivalent chimique de l'amine par suite de l'accroissement de la solubilité du phosgène et du recyclage  
35 du liquide réactionnel et les probabilités de réaction

entre le phosgène et l'amine peuvent ainsi être accrues lorsqu'on effectue le premier stade de réaction dans une canalisation de recyclage tubulaire à une température et à une pression particulières précédemment définies. Comme il est également possible de réduire au minimum les risques de réaction entre l'amine et l'isocyanate en soumettant 30 à 70 % du chlorure de carbamyle formé à une décomposition et en maintenant la concentration de l'isocyanate en-dessous de sa concentration réelle après l'achèvement de la réaction, on peut obtenir l'isocyanate avec un rendement élevé et maintenir le chlorure de carbamyle à une concentration relativement faible dans le liquide réactionnel et maintenir ainsi la viscosité du liquide réactionnel à une valeur faible et permettant un recyclage facile et efficace du liquide réactionnel dans la canalisation de recyclage.

Le second mode de réalisation, qui utilise un réacteur en forme de réservoir, va maintenant être décrit relativement au cas de la préparation du TDI ou du MDI à partir de la TDA ou du MDA en utilisant de l'odichlorobenzène.

Dans le présent mode de réalisation, le rapport molaire du phosgène introduit dans le réacteur en forme de réservoir dans le premier stade à l'amine doit être tel que le phosgène soit présent en un excès chimique d'au moins 50 %, c'est-à-dire à raison d'au moins 1,5 mole par radical  $\text{NH}_2$  de chaque mole de l'amine et mieux en excès de 70 à 300 %. La pression dans le réacteur est inférieure à 9,8 bars manométriques et de préférence de 3 à 6,9 bars manométriques. Cette pression réactionnelle peut être facilement ajustée à l'orifice de sortie de l'acide chlorhydrique formé comme sous-produit (gaz d'échappement), qui est généralement présent avec le solvant et le phosgène. Comme on effectue le premier stade de réaction à une température relativement basse et à une pression élevée, la majeure partie



du phosgène est recyclée et le rapport molaire réel du phosgène à l'équivalent chimique de l'amine devient nettement plus élevé que le rapport molaire précédemment indiqué.

5 La caractéristique principale du second mode de réalisation est que l'on peut effectuer la réaction sans nuire au rendement de l'isocyanate même lorsque la concentration de l'amine est très élevée dans le premier  
10 stade. Par exemple, on peut élever la concentration de l'amine jusqu'à 50 % en poids. Il est possible d'accroître la concentration de l'isocyanate jusqu'à 30 % en poids à la fin de la réaction. Pour le rendement en isocyanate, on préfère normalement limiter la concentra-  
15 tion de l'amine entre 10 et 30 % en poids, de préférence entre 10 et 25 % en poids et la concentration de l'isocyanate à la fin de la réaction entre 10 et 25 % en poids.

Dans le réacteur, la température de réaction est comprise entre 60 et 100°C. On obtient le liquide  
20 réactionnel sous forme d'une suspension qui contient le chlorure de carbamyle et l'isocyanate. Lorsqu'on utilise la TDA ou le MDA, on préfère particulièrement une température de réaction de 70 à 90°C. Comme pression de réaction, on emploie une pression manométrique de 9,8  
25 bars ou moins ou de préférence de 3 à 6,9 bars. Lorsque la concentration des composés réagissants s'élève au-delà de 15 % en poids, le rendement peut être fortement accru par la mise sous pression du phosgène. On peut  
30 obtenir un rendement satisfaisant lorsque le phosgène est comprimé à 5 bars environ. Le rendement demeure presque à la même valeur même si l'on comprime le phosgène à 10 bars ou plus. Une telle pression élevée est assez indésirable du point de vue de la sécurité lorsque  
35 l'on manipule un excès de phosgène.

Dans le procédé selon le second mode de réalisation de l'invention, on effectue la réaction de phos-

- génération du premier stade dans les conditions réactionnelles ci-dessus dans un réacteur résistant à la pression muni d'un agitateur et d'une chemise de chauffage. On maintient la vitesse de dispersion de la solution
- 5 contenant l'amine alimentant le tube de dispersion de l'amine entre 10 et 30 m/s. Si la vitesse de dispersion de l'amine est en-dessous de la limite inférieure, il se forme plus de sous-produits, c'est-à-dire de résidu non volatil goudronneux même si on limite de façon quel-
- 10 conque la température de réaction. Cependant, il n'est pas nécessaire d'élever la vitesse de dispersion de l'amine au-delà de 30 m/s par emploi d'un tube de dispersion particulier ou d'une structure particulière à l'intérieur du réacteur. Même si l'on élève la vitesse
- 15 de dispersion au-delà de 30 m/s, il n'y a pas de modification de la quantité de sous-produits. Il suffit donc de maintenir la vitesse de dispersion de l'amine à une valeur de 10 m/s ou plus. On peut choisir une vitesse appropriée de dispersion de l'amine en fonction des
- 20 facteurs de la réaction tels que l'importance de l'alimentation de la solution contenant l'amine, le diamètre du tube de dispersion et la durée de séjour du liquide réactionnel. Lorsque l'on utilise la TDA ou le MDA, on peut introduire l'amine et la disperser de préférence
- 25 à une vitesse de l'ordre de 20 m/s dans un réacteur, dans lequel le liquide réactionnel est agité à une vitesse appropriée déterminée selon la capacité du réacteur et sa structure, par exemple de l'ordre de 350 tr/min.
- 30 Dans le procédé selon le second mode de réalisation de l'invention, on peut effectuer la réaction du second stade par agitation des composés réagissants dans un réacteur ou par circulation des composés réagissants dans un réacteur et agitation dans celui-ci.
- 35 L'agitation n'est pas aussi impérative que dans le premier stade. Il suffit de recycler le liquide réac-

tionnel avec une pompe. La température de réaction dans le second stade est comprise entre 120 et 160°C, tandis que la pression manométrique est de 9,8 bars ou moins. La pression n'a pas autant d'effet sur le rendement de l'isocyanate que dans le premier stade.

Si l'on tient compte du fait que les gaz d'échappement du premier et du second stade sont combinés entre eux et que l'excès de phosgène est récupéré et recyclé, la pression dans le second stade peut être la même que dans le premier stade ou peut lui être quelque peu inférieure. La pression du second stade peut être accrue par chargement de phosgène frais ou peut être suffisamment maintenue par introduction, du premier stade dans le second stade, du phosgène dissous dans le liquide réactionnel.

Bien que la phosgénation du chlorhydrate d'amine n'ayant pas réagi et la décomposition du chlorure de carbamyle s'effectuent dans le second stade, la réaction principale du second stade est la réaction de décomposition du chlorure de carbamyle, cette réaction de décomposition produisant de l'acide chlorhydrique. Dans le procédé selon le second mode de réalisation de l'invention, on préfère utiliser un procédé d'agitation qui utilise l'acide chlorhydrique gazeux ainsi produit, en d'autres termes, d'utiliser une canalisation de recyclage comprenant au moins un réchauffeur et au moins un séparateur gaz-liquide et de faire circuler le liquide réactionnel de lui-même. Le liquide réactionnel peut être agité par son propre recyclage sans qu'une source d'énergie séparée quelconque, telle qu'une pompe, soit nécessaire, lorsque le liquide réactionnel, accompagné de l'acide chlorhydrique gazeux formé par la décomposition du chlorure de carbamyle et du phosgène libéré par la différence de températures s'élève dans le réchauffeur et se recycle de lui-même entre le réchauffeur et le séparateur gaz-liquide.

Dans le second mode de réalisation, la durée de séjour dans le premier et dans le second stade dépend dans une grande mesure de la température de ces stades. Dans le premier stade, une durée de séjour de 30 à 120 minutes suffit pour une température comprise dans la gamme de 60 à 100°C. Il est inutile de porter la réaction à son achèvement dans le premier stade. Le second stade nécessite une durée de séjour suffisante pour transformer complètement l'intermédiaire, c'est-à-dire le chlorhydrate d'amine formé dans le premier stade, en l'isocyanate. On effectue généralement le second stade à une température comprise dans la gamme de 120 à 160°C pendant environ 10 à 120 minutes. S'il est nécessaire, on peut introduire du phosgène frais dans le second stade.

Selon le second mode de réalisation précédemment décrit, on peut empêcher la formation de sous-produits et obtenir l'isocyanate avec un rendement élevé par emploi d'un réacteur en forme de réservoir, élévation de la vitesse de dispersion de l'amine de départ chargée dans le réacteur et limitation des quantités de chlorure de carbamyle et d'isocyanate organique à produire comme dans le procédé précédemment décrit qui comprend une boucle tubulaire. De plus, le procédé selon le second mode de réalisation de l'invention permet de supprimer les inconvénients qui accompagnent le procédé précité utilisant une boucle tubulaire, à savoir la corrosion des matières constituant la boucle tubulaire et le coût important de l'énergie nécessaire pour le recyclage du liquide réactionnel.

Dans les deux procédés précités, on peut interchanger les systèmes de réaction des seconds stades. En d'autres termes, l'invention peut être mise en pratique par combinaison du premier système réactionnel du procédé selon le premier mode de réalisation et du second système réactionnel du procédé selon le second mode

de réalisation. Sinon, on peut également dans la pratique de l'invention combiner le premier système réactionnel du procédé selon le second mode de réalisation et le second système réactionnel du procédé selon le premier mode de réalisation.

Divers modes de réalisation de l'invention sont illustrés par les exemples suivants dans lesquels, sauf indication contraire, les pourcentages sont exprimés en poids.

10 Exemple 1.

Dans cet exemple, on se réfère à la figure 3. Une canalisation de recyclage tubulaire, correspondant au premier système réactionnel, est formée d'un tube réactionnel 1 comprenant un tube 2 d'alimentation en amine et de dispersion, un tube 3 d'alimentation en phosgène et un tube (non illustré) d'alimentation en solvant frais, d'un séparateur de gaz 5 et d'une pompe 4 pour le recyclage du mélange réactionnel sous pression élevée dans la canalisation de recyclage. Le second système réactionnel dans lequel la décomposition du chlorure de carbamyle et la phosgénation du chlorhydrate d'amine s'effectuent simultanément, est formé d'un réacteur en forme de réservoir 7 et d'une canalisation tubulaire 11 et est semblable au premier système réactionnel et adapté pour agiter un mélange réactionnel dans le réacteur 7. A la partie supérieure du séparateur de gaz 5, une canalisation de gaz d'échappement est raccordée par un condenseur 13 et un réservoir de condensat 14 pour refroidir le gaz d'échappement et renvoyer le condensat obtenu dans la canalisation de recyclage pour évacuer en continu par un régulateur de pression 9 un gaz d'échappement constitué principalement d'HCl. De façon semblable à la partie supérieure du réacteur 7 du second système réactionnel, à travers lequel une partie de l'effluent réactionnel du premier système réactionnel est introduite en continu par la canalisa-

tion de recyclage dans le second système réactionnel, se trouve une canalisation de gaz d'échappement ayant un condenseur 15, un réservoir de condensat 16 et un régulateur de pression 9'.

5            La canalisation de recyclage tubulaire 1 du premier système réactionnel illustré par la figure 3 est faite d'un tube réactionnel en acier inoxydable ayant un diamètre intérieur de 2,5 cm. Une solution de  
10    TDA isomères est introduite en continu dans la canalisation 1. Dans la canalisation de recyclage du premier système réactionnel, du phosgène est introduit par le tube 3 à un débit de 24,3 kg/h (0,246 mol/h) tout en étant chauffé par une pompe à pression pour phosgène  
15    liquide. En même temps, une solution d'o-dichlorobenzène dans laquelle on a ajusté la concentration en TDA à 17 % est introduite et dispersée dans la canalisation de recyclage par le tube 2 à un débit de 44 kg/h (0,061 mole d'amine par heure) au moyen d'une pompe à pression. La  
20    pression dans le premier système réactionnel est maintenue à 4,9 bars manométriques par le régulateur de pression 9 de la canalisation de gaz d'échappement. Entre temps, une suspension constituée d'o-dichlorobenzène contenant environ 5 % de chlorure de carbamyle et  
25    environ 5 % de TDI ainsi qu'un excès de phosgène est recyclée à un débit de 8 200 kg/h par la canalisation, qui est maintenue à 80°C.

          Dès que la solution d'amine a été introduite par l'orifice de dispersion dans la canalisation, elle  
30    est immédiatement dispersée et mélangée avec la suspension à base d'o-dichlorobenzène pour réagir avec le phosgène. Le mélange réactionnel obtenu est ensuite introduit dans le séparateur gaz-liquide 5 (capacité 150 litres) maintenu à 80°C où l'acide chlorhydrique  
35    formé comme sous-produit est rejeté et le solvant et le phosgène d'accompagnement sont condensés par le

condenseur 13 et renvoyés par le réservoir de condensat 14 et la canalisation 8 dans la boucle de recyclage du système réactionnel.

Une partie du liquide réactionnel alimente en continu le réacteur 7 du second système réactionnel par une canalisation de communication 6. Le liquide réactionnel restant est recyclé par une pompe dans la canalisation du premier système réactionnel où de l'o-dichlorobenzène frais est introduit à un débit de 59,8 kg/h pour maintenir le liquide réactionnel dans la canalisation de recyclage du premier système réactionnel à la concentration précitée.

La retenue totale (quantité de liquide réactionnel retenue) dans la boucle du premier système réactionnel est d'environ 140 kg et la durée de séjour est d'environ 1,4 heure. Le liquide réactionnel évacué du premier système réactionnel par la canalisation 6 est introduit dans la canalisation de recyclage du second système réactionnel, cette canalisation de recyclage étant maintenue à 150°C. Du phosgène est chargé dans le réacteur 7 (capacité 130 litres) du second système réactionnel à un débit de 6 kg/h (0,061 mol/h) par une canalisation 10. On effectue la réaction en maintenant une agitation continue dans le réacteur 7 par recyclage du liquide réactionnel avec une pompe par la canalisation de recyclage 11 faite d'un tube dont le diamètre intérieur est de 19 mm. Pendant ce temps, on maintient le réacteur 7 et la canalisation de recyclage 11 à une pression manométrique de 4,9 bars grâce au régulateur de pression 9' de la canalisation des gaz d'échappement. Comme dans le premier système réactionnel, l'acide chlorhydrique formé comme sous-produit est éliminé dans la partie de séparation gaz-liquide du réacteur 7 du second système réactionnel et le solvant et le phosgène d'accompagnement sont condensés dans le condenseur 15 et renvoyés dans le second système réactionnel.

La retenue totale du second système réactionnel est d'environ 150 kg/h et la durée de séjour est d'environ 1,5 heure. Une partie du liquide réactionnel du second système réactionnel est évacuée et après abaissement de la pression par le régulateur de pression 9", introduite dans un réservoir de détente puis soumise à une dégazéification dans une tour de dégazéification. La solution contenant l'isocyanate ainsi obtenue est soumise à une analyse par distillation selon un procédé connu. L'analyse par distillation indique qu'elle contient 10,5 % de TDI et 0,5 % de résidu non volatil.

Exemple comparatif 1.

On répète le mode opératoire de l'exemple 1 en utilisant le même appareil que dans l'exemple 1, si ce n'est que l'on adopte une température de 140°C et une pression manométrique de 0,8 bar pour le premier système réactionnel et une pression manométrique de 0,8 bar pour le second système réactionnel. La solution contenant l'isocyanate obtenue contient 9,8 % de TDI et 1,1 % de résidu non volatil. On obtient donc plus de résidu que dans le résultat expérimental de l'exemple 1.

Exemple 2.

Avec le même appareil que celui utilisé dans l'exemple 1, on effectue une expérience de la même façon que dans l'exemple 1 dans les conditions suivantes :

Premier système réactionnel

Débit de TDA (solution à 25 % dans l'o-dichlorobenzène)	44 kg/h
Débit de phosgène	40,1 kg/h
Débit d'o-dichlorobenzène	14,1 kg/h
Température	80°C
Pression dans la boucle de recyclage	4,9 bars manométriques

L'analyse par distillation de la solution contenant un isocyanate ainsi obtenue indique qu'elle contient 24,8 % de TDI et 1,3 % de résidu non volatil.



De plus, on reprend le mode opératoire ci-dessus si ce n'est que l'alimentation en phosgène est de 49,1 kg/h et que l'on élève la pression manométrique dans la boucle de recyclage à 9,8 bars. On soumet la solution contenant un isocyanate obtenue à une analyse par distillation et on constate qu'elle contient 24,5 % de TDI et 1,2 % de résidu non volatil. Donc, la teneur en résidu non volatil est presque égale à celle de la solution contenant un isocyanate obtenue par fixation de la pression à 4,9 bars manométriques dans l'exemple 2.

Exemple comparatif 2.

On reprend le mode opératoire de l'exemple 2 en utilisant le même appareil que dans l'exemple 1 si ce n'est que pour le premier système réactionnel, la température est de 140°C et la pression manométrique de 0,8 bar et pour le second système réactionnel la pression manométrique est de 0,8 bar. L'analyse par distillation de la solution contenant un isocyanate obtenue indique qu'elle contient 23,0 % de TDI et 3,2 % d'un résidu non volatil. Donc, la teneur en résidu non volatil est accrue par rapport aux résultats expérimentaux obtenus dans l'exemple 2.

Exemple comparatif 3.

On répète le mode opératoire de l'exemple 2 en utilisant le même appareil que dans l'exemple 1 si ce n'est que l'on fixe la température du premier système réactionnel à 120°C. L'analyse par distillation de la solution contenant un isocyanate obtenue indique qu'elle contient 24,0 % de TDI et 2,1 % de résidu non volatil. Par rapport aux résultats obtenus dans l'exemple 2, elle contient plus de résidu.

Exemple 3.

On prépare du MDI brut selon le mode opératoire de l'exemple 1 en utilisant le même appareil que dans l'exemple 1 si ce n'est que comme matière de départ on remplace la TDA par du MDA contenant 15,9 % de  $\text{NH}_2$ .

On soumet le liquide réactionnel obtenu à une distillation pour chasser l'o-dichlorobenzène par évaporation. L'analyse par distillation du résidu obtenu indique que le MDI brut obtenu de couleur brun clair contient 32,5 % de NCO et 0,02 % de chlore hydrolysable et a une viscosité de 40 cP à 25°C.

Exemple 4.

Dans cet exemple, on se réfère à la figure 4. Le premier système réactionnel à réservoir est constitué d'un réacteur 25 de 50 litres résistant à la pression muni d'une chemise et ayant un agitateur 21 muni d'hélices d'agitation, d'un tube 22 d'alimentation en amine et de dispersion, un tube 23 d'alimentation en phosgène et un tube 24 d'alimentation en solvant frais.

Le second système réactionnel, dans lequel la décomposition du chlorure de carbamyle et la phosgénation du chlorhydrate d'amine s'effectuent simultanément, est formé d'une boucle de recyclage ayant un tube 27 à chauffage externe et un séparateur gaz-liquide 28. Les canalisations de gaz d'échappement 30 et 31 du premier et du second systèmes réactionnels sont combinées en une canalisation de gaz d'échappement unique. Donc, les gaz des canalisations 30 et 31 sont refroidis dans un condenseur 34 et le condensat obtenu est renvoyé par un réservoir de condensat 35 au premier et au second systèmes réactionnels. Le gaz d'échappement non condensé qui est constitué principalement d'acide chlorhydrique, est évacué en continu à l'extérieur des systèmes par un régulateur de pression 29.

Le réacteur du premier système réactionnel illustré par la figure 4 est un récipient 25 résistant à la pression fait d'acier inoxydable et ayant un diamètre intérieur de 350 mm dans lequel un liquide réactionnel est agité en continu à 350 tr/min. Une solution constituée d'o-dichlorobenzène contenant du phosgène et un mélange de TDA isomères est introduite en continu

dans le réacteur résistant à la pression 25. Le phosgène est apporté par le tube 23 à un débit de 40,1 kg/h (0,4054 kmol/h) au moyen d'une pompe à pression pour phosgène liquide. D'autre part, une solution à base  
5 d'o-dichlorobenzène dont la concentration en TDA a été ajustée à 25 %, est introduite et dispersée à un débit de 44 kg/h (0,0902 kmole d'amine/h) par une pompe à pression. La vitesse d'éjection de la solution de TDA dans le réacteur est maintenue à 20 m/s à la sortie du  
10 tube de dispersion.

Les canalisations de gaz d'échappement du premier et du second systèmes réactionnels sont combinées en une canalisation de gaz d'échappement unique. Sa pression manométrique est maintenue à 4,9 bars par le  
15 régulateur de pression. La solution contenant une amine ci-dessus est immédiatement dispersée et mélangée dès qu'elle est introduite par l'orifice de dispersion et l'amine subit une réaction avec le phosgène. Après maintien du mélange réactionnel à 80°C dans le réacteur, on  
20 obtient une suspension à base d'o-dichlorobenzène contenant environ 10 % de TDI et environ 10 % du chlorure de carbamyle.

On évacue l'acide chlorhydrique formé comme sous-produit par la canalisation 30 et on condense le  
25 solvant et le phosgène d'accompagnement dans le condenseur 34 puis on les renvoie dans le premier système réactionnel par l'intermédiaire du réservoir de condensat 35 et de la canalisation 32.

La retenue dans le réacteur du premier système  
30 réactionnel est d'environ 49,5 kg et la durée de séjour y est de 0,6 heure. Une partie du liquide réactionnel est évacuée comme surplus par un tube de trop-plein 26 et est conduite à la partie inférieure du tube 27 à chauffage externe du réacteur du second système réactionnel. Le second système réactionnel est une boucle  
35 de recyclage comprenant un tube de chauffage ayant une

capacité de 6 litres et munie extérieurement d'une enveloppe chauffante et d'un séparateur gaz-liquide en forme de réservoir 28 ayant une capacité de 100 litres. Dès que le liquide réactionnel du premier système réactionnel pénètre dans le tube de chauffage 27, de l'acide chlorhydrique gazeux est formé par décomposition du chlorure de carbamyle et en même temps le phosgène est évaporé par suite de sa différence de solubilité dans le liquide réactionnel entre le premier système réactionnel et le second système réactionnel. Par conséquent, un courant de ces gaz se dirige vers la partie supérieure du tube de chauffage 27, ce qui provoque le recyclage naturel du liquide réactionnel dans le second système réactionnel. Entre-temps, le gaz qui a été formé dans la réaction de phosgénation est séparé dans le séparateur gaz-liquide 28 et rejeté comme gaz d'échappement par la canalisation 31.

La retenue dans le second système réactionnel est d'environ 81 kg et la durée de séjour est de 1 heure. Une partie du liquide réactionnel est évacuée du second système réactionnel par suite d'une différence de pression et après détente par le régulateur de pression 29' elle est introduite dans un réservoir de détente 33 puis dégazéifiée dans une colonne de dégazéification. L'analyse par distillation de la solution contenant un isocyanate ainsi obtenue selon une technique ordinaire, indique qu'elle contient 19,8 % de TDI et 1,1 % d'un résidu non volatil.

#### Exemple comparatif 4.

On répète le mode opératoire de l'exemple 4 avec le même appareil que celui utilisé dans l'exemple 4 si ce n'est que dans le premier système réactionnel, on injecte la solution d'alimentation en TDA dans le réacteur à 7 m/s. L'analyse par distillation de la solution contenant un isocyanate ainsi obtenue montre qu'elle contient 19,2 % de TDI et 1,7 % de résidu non

volatil.

Exemple comparatif 5.

On reprend le mode opératoire de l'exemple 4 avec le même appareil que celui utilisé dans l'exemple 4 si ce n'est que l'on fixe respectivement la température, la pression et la vitesse d'injection de la solution d'alimentation en TDA dans le réacteur du système réactionnel, respectivement à 140°C, 0,8 bar manométrique et 20 m/s et que l'on fixe la pression dans le second système réactionnel à 0,8 bar manométrique. L'analyse par distillation de la solution contenant un isocyanate ainso obtenue montre qu'elle contient 19,0 % de TDI et 2,0 % d'un résidu non volatil.

Exemple 5.

On prépare du MDI brut selon le mode opératoire de l'exemple 4 dans le même appareil que celui utilisé dans l'exemple 4 si ce n'est que l'on remplace la TDA de départ par du MDA brut contenant 15,9 % de radicaux  $\text{NH}_2$ .

On soumet le liquide réactionnel à une distillation pour éliminer l'o-dichlorobenzène par évaporation. L'analyse du résidu de distillation indique que le MDI brut obtenu contient 32,4 % de NCO et 0,02 % de chlore hydrolysable et a une viscosité de 40 cP à 25°C.

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation continue d'un isocyanate organique par réaction d'une amine primaire correspondante et d'un excès stoechiométrique de phosgène  
5 dans un solvant organique inerte caractérisé en ce qu'il comprend les stades de :

(a) mise de l'amine primaire sous une forme pratiquement dispersée (2) en contact avec du phosgène (3) à une pression manométrique de 9,8 bars ou moins et  
10 à une température comprise dans la gamme de 60 à 100°C pour former un chlorure de carbamyle correspondant, transformation du chlorhydrate de ladite amine formé comme sous-produit et du phosgène en le chlorure de carbamyle et décomposition de 30 à 70 % du chlorure de  
15 carbamyle ainsi formé présent dans le mélange réactionnel en l'isocyanate organique ; et

(b) maintien (7) du mélange réactionnel obtenu à une pression manométrique de 9,8 bars ou moins et à une température comprise dans la gamme de 120 à 160°C  
20 pour transformer le chlorhydrate de ladite amine et le phosgène présents dans le mélange réactionnel en le chlorure de carbamyle et achèvement de la décomposition du chlorure de carbamyle en ledit isocyanate organique.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ladite amine primaire est pratiquement  
25 dispersée par introduction au moyen d'un dispositif de dispersion de ladite amine primaire dans le phosgène à raison d'au moins 1,5 mole par radical amino de chaque mole de ladite amine, le phosgène étant recyclé avec le  
30 solvant organique inerte dans une canalisation de recyclage tubulaire (1).

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ladite amine primaire est pratiquement dispersée par introduction au moyen d'un dispositif de  
35 dispersion de ladite amine primaire à un débit de 10 à 30 m/s dans du phosgène à raison d'au moins 1,5 mole

par radical amino de chaque mole de ladite amine, le phosgène étant présent avec le solvant organique inerte dans un réacteur en forme de réservoir.

4. Procédé selon la revendication 1, caracté-  
5 risé en ce que l'on effectue la réaction sous pression du stade b) dans une canalisation de recyclage qui comprend un tube de chauffage (27) et un séparateur gaz-liquide (28).

5. Procédé selon la revendication 1, caracté-  
10 risé en ce que la pression dans le stade a) est une pression manométrique de 3 à 6,9 bars.

6. Procédé selon la revendication 1, caracté-  
risé en ce que la pression dans le stade b) est une pression manométrique de 3 à 6,9 bars.

15 7. Procédé selon la revendication 1, caracté-  
risé en ce que ladite amine primaire est choisie parmi la tolylène-diamine et le diaminodiphénylméthane.

8. Procédé selon la revendication 7, caracté-  
risé en ce que le phosgène est introduit dans le stade  
20 a) à raison de 3,4 à 8 moles par mole de l'amine.

9. Procédé selon la revendication 7, caracté-  
risé en ce que le solvant organique inerte est l'o-di-chlorobenzène.

10. Procédé selon la revendication 1, caracté-  
25 risé en ce que le temps de séjour du mélange réactionnel dans le stade a) est de 30 à 120 minutes.

11. Procédé selon la revendication 1, caracté-  
risé en ce que le temps de séjour du mélange réactionnel dans le stade b) est de 10 à 120 minutes.

30 12. Procédé selon la revendication 1, caracté-  
risé en ce que la concentration de l'amine primaire dans le stade a) est de 10 à 30 % en poids dans une zone de dispersion de ladite amine.

13. Procédé selon la revendication 1, caracté-  
35 risé en ce que la concentration de l'isocyanate organique à la fin de la réaction dans le stade a) est de 10

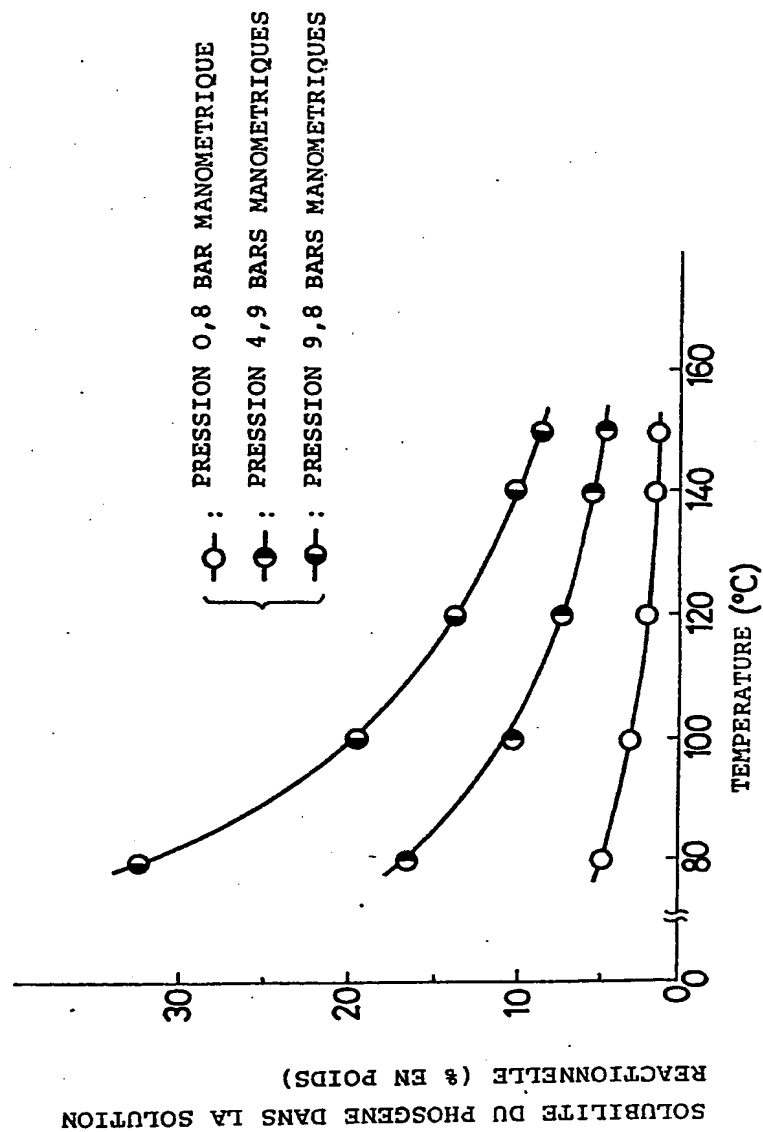
à 25 % en poids.

14. Procédé selon la revendication 7, caracté-  
risé en ce que la température de réaction dans le stade  
a) est de 70 à 90°C.



I/4

FIG.1



II/4

FIG. 2

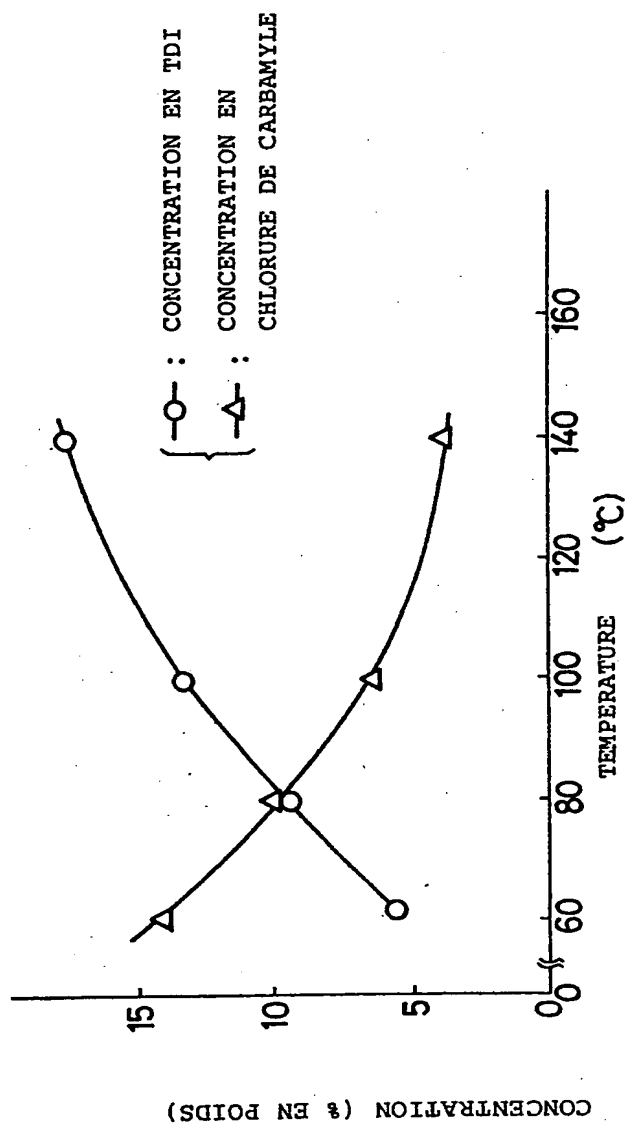
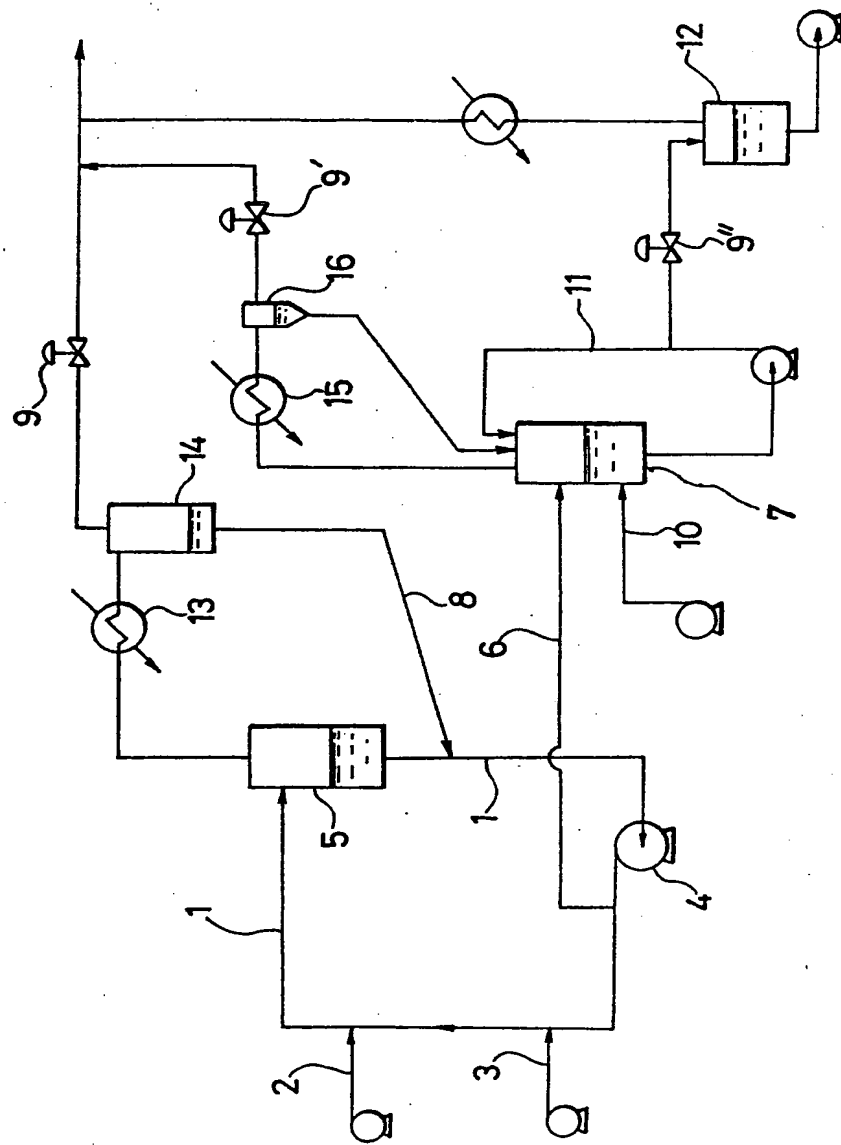


FIG. 3



IV/4

FIG. 4

